



特 許 願

(2,000円)

昭和49年 8 月 2 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 **モルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤**
2. 発明者 **山本 常夫** 外1名
住所 愛知県豊田市町畑町字町畑1976
氏名 山本 常夫 外1名
3. 特許出願人 **竹本油料株式会社**
住所 愛知県蒲郡市権町2番5号
氏名 竹本 油料 株式会社
取締役社長 竹本 長三郎
4. 代理人 **〒167 TEL 03-352-3752**
住所 東京都杉並区南秋葉3丁目11番10号
氏名 弁理士 天谷 次一 (5732)
5. 添付書類の目録
 - (1) 明細書 1 通
 - (2) 図面 1 通
 - (3) 願書副本 1 通
 - (4) 委任状 1 通

49-085011

明 細 書

発明の名称 **モルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤。**

特許請求の範囲

ナフタレンとメチルナフタレンとの重量比80:20~20:80の混合物をスルフォン化し、次いでホルマリンと共に縮合させて得られた反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤。

発明の詳細な説明

本発明はその製造時における縮合反応の容易な、且つ、空気連行性の優れたモルタル及びコンクリート用減水剤に関する。

従来よりコンクリート用減水剤としてリグニンスルフォン酸塩、オキシカルボン酸塩、ナフタレンスルフォン酸ホルマリン縮合物の塩等が、一般に使用されている。

然しながらリグニン系及びオキシカルボン系減水剤は誤つて過剰に使用した場合には、コンクリートの凝結遅延、硬化不良等を生じる。従つて

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-17219

④ 公開日 昭51. (1976) 2. 12

② 特願昭 49-88019

② 出願日 昭49. (1974) 8. 2

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号

6030 41
6030 41

⑤ 日本分類

22G D91
22G D231

⑤ Int. Cl²

C04B 13/20
C04B 13/24

しばしば障害を起しているのが実状である。又セメント分散法(特公昭4ノ一ノ737号)によるナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩は過剰使用の場合でも比較的安全で、且つ或る範囲内では使用量に比例した減水効果を示す減水剤ではあるが、他方では次の如き問題点を有している。

即ち、この方法では、工業化学雑誌第62巻844頁及び明細書にも記載されている如く通常の方法でナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合を行うと固化現象が起り、工業的に製造することは困難である。従つて特公昭4ノ一ノ737号の発明では、この固化現象をなくすために、一旦固化したものに更に水とホルマリンと酸媒とを適量追加し、更に反応を進めることによつて始めて上記の困難を解決することが出来たものであるが、反応自体長時間を要すると共に操作が複雑となる。又この縮合物はコンクリート二次製品分野のように空気連行性を要しない用途では支障はないが、空気連行必要とするモルタル及びコンクリート用減水剤として使用する場合には、それ自体に抑泡

性があるため、この製品では空気進行剤（以下A剤と称す）を多量に使用しなければならない。更に最近のような骨材事情悪化の状態では細骨材として空気進行性の悪い山砂、砕砂等を使用しなければならない場合があり、更に、A剤を増加せねばならず、それを添加しても所定量の空気を進行することが困難な場合もある。

本発明者等が、これらの問題点を解消するため種々研究した結果、本発明に到達することが出来たものである。

即ち、本発明はナフタレンとメチルナフタレンとの重量比80:20~26:80の混合物をスルホン化し、次いでホルマリンと共に縮合させて得た反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用の空気進行性減水剤を提供するものである。

本発明の減水剤を製造する方法について説明すると、先づ、原料であるナフタレンとメチルナフタレンとを所定配合比に混合し、濃硫酸を添加し反応温度160~170℃、反応時間2~4時に

を得ることができる利点を有するものであり、その理由については充分明確にし得ないが恐らく次のようなことではないかと思われる。

即ち、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合における律速段階がスルホン酸へのホルマリン付加反応にあり（工業化学雑誌第67巻/40/頁）、メチルナフタレンスルホン酸がナフタレンスルホン酸と共存することにより、容易に高縮合物に移行させることが出来るからと思われる。これを実験例によつて説明すると次の如くである。

先づナフタレン128g、 β -メチルナフタレン142g及びナフタレン64gと β -メチルナフタレン71gの混合物を各三省を同一条件で硫酸127gを用いて165℃で2時間スルホン化し、100℃に冷却後、水64ccを加え、ベンゼン100ccで2回抽出し未反応物を除去する。次いで得られた三省のスルホン化物に37%ホルマリン40gを加え、100℃で4時間縮合を行つた後、水100ccを加え、常法に従うライミングソーデーションしてソーダ塩とする。これ

でスルホン化を行い、次いで水、濃硫酸、ホルマリンを順次に添加し反応温度95~105℃、反応時間5~8時間で縮合反応を実施する。縮合反応終了後、水を所定量加えて稀釈し、消石灰で中和し沈殿した石膏を濾別して本発明の減水剤を得る。

原料として使用するメチルナフタレンはホルマリン縮合反応を円滑にするため、或る可く β -メチルナフタレンの含有量の高いものが好ましい。メチルナフタレンの配合比は20%以下の場合は縮合反応の円滑性が悪く、得られる減水剤の空気進行性が悪くなる。又その配合比が80%以上の場合には高縮合物が得られ難く、得られる減水剤の減水性が劣るものとなり、空気進行性は過多になるので両者の配合比は20%~80%が適当である。

本発明においては、前述した如くナフタレンとメチルナフタレンを併用することにより、両者の混合物をスルホン化したものとホルマリンとの縮合反応中に固化が起ることなく容易に高縮合物

を乾燥粉末化し、常法に従つてスルホクロライド化し、G.P.O（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により、それぞれの分子量分布を測定した。このホルマリン縮合反応の過程を推察するため低縮合物の段階に止めて測定した結果は、第1図~第3図に示す如くである。

図面は前記各ホルマリン縮合物のスルホクロライド化したもののG.P.O（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）による分子量分布を示すものであり、充填剤にポリスチレングルを使用し流出溶剤としてテトラヒドロフランを使用した。

図面の横軸は試料中に含まれる分子量の違つた混合物を分離するに要する溶剤の量で、この量が多い程分子量は小さくなる。また、その縦軸は検出屈折を示しこれは純溶媒の屈折率と試料溶液の屈折率との差を示すもので、この差（ピークの高さ）は試料溶液中の分離された試料の重量に比例するものである。

第1図はナフタレン単独の場合、第2図は β -メチルナフタレン単独の場合、第3図はナフタレ

ンと β -メチルナフタレン混合の場合をそれぞれ示すものであり、各図の中に示す数字はホルマリン縮合したナフタレン核の数を示すものである。

第1図に見られるようにナフタレン単独の場合は、未反応物が多いが高縮合物も可成り生成していることから、 β -ナフタレンスルホン酸は、ホルマリンとの付加反応は遅いが一旦付加が終ると縮合反応は急速に進行すると考えられる。

一方第2図で見られるように β -メチルナフタレン単独の場合は、1核体は少いが、3~4核体の所で縮合のピークがあり、高縮合物はあまり生成していないことから、ホルマリンとの付加反応は β -ナフタレンスルホン酸単独の場合よりも反応が早く、縮合反応は殆んど3~4核体迄に止まっている。

また第3図で見られるようにナフタレンと β -メチルナフタレン混合の場合は、1核体はメチルナフタレン単独の場合よりも少く、縮合物のピークは5核体以上となっており、第1図と第2図のものが単に混合されたものではなく、相乗効果的

に其縮合反応して、高縮合物を生成するものと考えられる。

以上のことからしてナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合に於ける反応性の相違は相乗的に作用し、それぞれ単独の場合よりも縮合反応が円滑で且つ容易に進行することは明らかである。

上述の如くで本発明によれば、ナフタレンスルホン酸単独のホルマリン縮合物を使用した場合に比較して、縮合反応時に固化することなく反応工程時の操作が簡単に円滑に縮合反応を実施することが出来ると共に、得られた縮合物はモルタル及びコンクリート用防水剤としてはメチルナフタレンの混合比の上昇に伴い進行空気量が増加する故、適切な配合比を選べば、A,B剤を併用しなくても所定量の空気を進行させることが可能となる。尚進行空気量が不足する場合には少量のA,B剤を併用することにより目的を達成することも出来る。

次に本発明の実施例を挙げて説明するが、あく

までも本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

ナフタレン、メチルナフタレンの所定量を所定の配合比に配合して濃硫酸127gを添加し温度160℃反応時間2時間でスルホン化し、次いで100℃迄冷却し水80cc、濃硫酸49g、37%ホルマリン73gを加え反応温度95℃、反応時間6時間で縮合反応を行なった。反応後水300ccを加えて希釈し、消石灰を用いて中和し副生石膏を濾別後、濃縮乾燥し粉末化して滅水剤を得た。

この縮合反応物の物性を決定した結果を示すと第1表の如りである。尚ナフタレン及びメチルナフタレンの各単独並びにその両者を本発明で決定した範囲外の量で混合した場合のものを比較例として併記した。

第 1 表

項目	ナフタレンとメチルナフタレンの混合物			①生成物の②		
	配合比	ナフタレン	メチルナフタレン	粘度 cst	起泡度 ml 直後	5分後
本 発 明 例	1 75:25	99g	33g	4.5	35	0
	2 50:50	67g	67g	4.5	38	8
	3 25:75	34g	102g	5.3	40	11
比 較 例	4 85:15	110g	20g	7.5	18	0
	5 15:85	20g	118g	5.0	40	20
	6 —	128g	—	7.7	15	0
例	7 —	—	142g	5.3	40	24

注①；乾燥粉末品を30%水溶液とし、30℃にてキャノンフエンスケ粘度計により測定した動粘度。

②；乾燥粉末品を1%水溶液とし、100cc共栓付メスシリンダーにその50ccを入れ密栓して上下に30回激しく転倒攪拌し、その直後及び5分後の泡の量をメスシリンダー目盛より読み取る。

第1表に示す如く縮合生成物の粘度は本発明のものが何れも比較例に比較して低く、反応中にも粘度がナフタレン単独の場合極高くなりなかつた（ナフタレン単独の場合—比較例6—は縮合反応終了時に反応物が固化し操作困難な状態となつた）。

次に上記第1表における減水率及び市販品の減水率を使用してコンクリートを作つた場合の試験結果を比較例と共に示すと第2表及び第3表の通りである。

第 2 表

項目	配合比%	W/O	S/A	単位 水量 kg/m ³	減水率 %	スランプ cm	空気量 %	圧縮強度(kg/m ²)			
								7日	28日		
例	ナフタレン	ナフタレン	%	%	%	cm	%	7日	28日		
本 発 明 比 較 例	1	75	25	49.7	40	149	7	7.8	2.3	311	440
	2	50	50	49.0	"	147	8	7.5	3.6	306	434
	3	25	75	49.0	"	147	8	7.2	4.5	297	422
	6	100		50.0	"	150	6	7.6	1.5	299	431
	7		100	49.7	"	149	7	6.7	6.3	285	399
	8	無添加	53.3	"	160	—	7.4	1.0	260	390	

る使用量。

⊗⊗；市販品 ナフタレンスルホン酸ホルマリン高縮合物の塩を主成分とする減水剤を固形分としてセメントに対し0.25%使用した。

第2表より明らかな如くナフタレン単独の比較例、6よりもメチルナフタレンの配合比が増加するに従い空気連行量が増加する。比較例7のメチルナフタレン単独の場合スランプは小さく空気連行量が多く減水剤としての性能は劣る。

第3表はコンクリートに同一空気量を連行させる場合のA・B剤の使用量を市販品と比較して示したもので、本発明のものかメチルナフタレンを併用したことにより、A・B剤の使用量が可成り少くて済むことがわかる。

図面の簡単な説明

図面はナフタレン及びメチルナフタレンの各単独並びにその両者の混合物の三者をスルホン化したものをそれぞれホルマリンと縮合せしめた各ホルマリン縮合物のスルホクロライド化したもの

特開昭51-17219 (4)

1) 使用材料としてのセメントは小野田及び住友製造ポルトランドセメントを等量混合使用（比3/6）。

2) 骨材は大井川産川砂（最大寸法2.5mm比重2.63 g/cm^3 678）を使用した。

3) 単位セメント量300 kg/m^3 、目標スランプは7.5 \pm / cm、減水剤の添加量は固形分で使用セメント重量の0.5 wt%で試験方法はすべてJIS-Aに従つた。

第 3 表

項目	A 系剤	W/O	S/A	単位 水量 kg/m ³	減水率 %	スランプ cm	空気量 %	圧縮強度(kg/cm ²)	
								7 日	28 日
例	使用量%	%	%						
本 発 明	1 0.01	46.3	38	139	13	7.4	4.1	320	449
	2 0.005	"	"	"	"	7.7	4.3	316	445
	3 0.0	"	"	"	"	7.5	4.2	312	440
比 較	市販品	"	"	"	"	7.3	4.1	319	446
	無添加	53.3	40	160	—	7.6	1.0	263	397

⊗； A・B剤 アルキルエトキシサルフェート
10%水溶液のセメントに対す

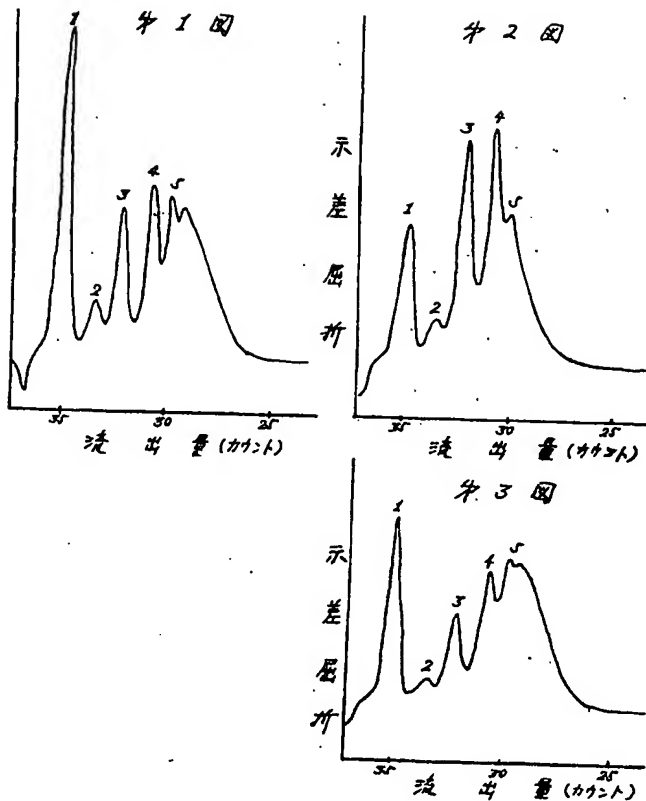
の0.2、0.5、1.0による分子重量分布を示すものであり、第1図はナフタレン単独の場合、第2図はメチルナフタレン単独の場合、第3図はナフタレンとメチルナフタレン混合の場合のものを示すものである。

図面符号の説明

1乃至5はホルマリン縮合したナフタレン後それぞれの数を示すものである。

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 天谷次



特開昭51-17219(5)
 前記以外の発明者
 住所 愛知県稲沢市深溝西の人ノ3番地
 氏名 三浦豊司

手続補正書 (自発)

昭和50年8月12日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示 特願昭49-88019号
2. 発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気通性減水剤
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 愛知県稲沢市港町2番5号
 竹本油脂株式会社

4. 代理人
 東京都杉並区南伏見3丁目11番10号
 弁理士 天谷次一 (5732)

5. 補正の対象 明細書の発明の要綱な説明の欄

6. 補正の内容
 明細書中の誤記を次表のように補正する。

頁	行	誤	補正	頁	行	誤	補正
6	14	視	示	12	5	678	278
7	17(行末)	ノタル	剛鉄	12	8	0.5	0.25
9	5	160℃	165℃	13	17	ノタル	β-ノタル
9	7	95℃	約95℃	14	2	ノタル	β-ノタル
11	第2表 配合比の欄	エタル ナフレン	ノタル ナフレン	14	3~4	ノタル	β-ノタル

